第27卷 第5期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.5
2015年9月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Sep. 2015

微生物生物膜下的钢铁材料腐蚀研究进展

刘宏伟[1] 徐大可[2] 吴亚楠[1] 杨 柯[2] 刘宏芳[1]
1. 华中科技大学化学与化工学院 材料化学与服役失效湖北省重点实验室 武汉 430074
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要:综述了近年来有关SRB引起的钢铁腐蚀研究进展,分析了SRB生物膜的形成机制,介绍了传统SRB腐蚀机理、生物催化硫酸盐还原阴极反应腐蚀机理,以及SRB诱导生物矿化作用形成的沉淀垢膜下的碳钢腐蚀研究现状,着重介绍了生物能量学和生物电化学在推动SRB导致的微生物腐蚀机理研究中的重要作用,并在此基础上介绍了目前最新的对生物膜下SRB的控制技术和方法,为SRB腐蚀及控制提供参考。

关键词:SRB 生物膜 微生物腐蚀 生物矿化作用
中图分类号:O646 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2015)05-0409-10

Research Progress in Corrosion of Steels Induced by Sulfate Reducing Bacteria

LIU Hongwei[1], XU Dake[2], WU Yanan[1], YANG Ke[2], LIU Hongfang[1]

1. Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shengyang 110016, China

Abstract: Research progress on corrosion of carbon steels induced by SRB is reviewed in terms of the formation mechanism of biofilm, the traditional corrosion mechanism of SRB, mechanism of biocatalysis cathodic sulfate reduction, and the corrosion of carbon steels under the deposit scale induced by SRB biomineralization. In addition, the paper focused on the key role of the theory of bioenergetics and bioelectrochemistry in understanding the mechanism of MIC induced by SRB. The novel technologies and methods for control of SRB biofilm which provide reference for control of SRB corrosion are introduced.

Key words: SRB, biofilm, MIC, biomineralization

1 前言

微生物腐蚀 (MIC) 是指由于微生物的自身生命活动及其代谢产物直接和间接地加速金属材料腐蚀过程的现象,普遍存在于各种自然环境中,如土壤、油田系统等,是引起工程材料失效的一个主要原因[1-5]。有统计表明,微生物对金属材料的腐蚀占总金属材料腐蚀的20%左右。微生物腐蚀主要是由厌氧的硫酸盐还原菌 (SRB) 和好氧的铁氧化菌 (IOB) 引起的。在实际工况条件下,多是这两种微生物通过协同作用加速工程材料的腐蚀,IOB消耗介质中的氧,为厌氧的SRB创造合适的生长环境,促进SRB对基体的腐蚀[6-8]。微生物腐蚀与微生物在碳钢表面形成的生物膜有着密切关系,SRB广泛存在于油田集输管线及其它厌氧环境中[9]。因此,SRB生物膜下的碳钢腐蚀与控制研究一直都倍受关注[10,11]。SRB对碳钢的腐蚀与生物膜的形成密切相关,有研究表明随着SRB的生长周期的变化,碳钢表面SRB生物膜的粗糙度和异质性不断增加[12]。

定稿日期:2014-11-20
基金项目:国家自然科学基金项目 (51171067) 和深圳市基础研发基金项目 (JC201005310696A) 资助
作者简介:刘宏伟,男,1988年生,博士生
通讯作者:刘宏芳,E-mail:hongf_liu@163.com,研究方向为微生物腐蚀,环境化学和应用电化学
DOI:10.11903/1002.6495.2014.370

Castaneda 等[3]研究了模拟海水条件下SRB生物膜对碳钢腐蚀的影响，表明形成SRB生物膜的碳钢腐蚀速率增加，SRB生物膜的非均匀性增加了产生腐蚀的活性位点。当加入杀菌剂之后，介质中SRB浓度明显降低，显著抑制了SRB生物膜的形成，碳钢的腐蚀也得到了有效的控制[13]。

SRB生物膜是一种含有复杂组分的混合物，包含有大量的SRB菌体及其代谢产物，同时也包含有大量的SRB腐蚀产物和一定量的无机矿化物沉淀，还有少量从介质中吸附的有机物[14-16]。在油田注水系统的管道设备中，SRB能在厌氧条件下大量繁殖，产生大量黏液状胞外聚合物 (EPS)，在管道内壁形成一层厚的生物膜垢，造成注水管道的堵塞，并在管道设施中造成严重的局部腐蚀[17]。有研究表明，低浓度的EPS可以在碳钢表面吸附成膜抑制阴极反应过程，进而抑制碳钢的腐蚀；高浓度的EPS对 Fe^{2+} 具有很强的络合作用，能够促进基体材料的阳极溶解，进而促进碳钢的腐蚀[15]。在油田实际工况条件下，生物膜形成过程中会引起腐蚀电位和腐蚀电流的不均匀性，呈先增加后减小的变化趋势。在完整的生物膜下，腐蚀减弱，当生物膜局部脱落后，基体材料的腐蚀倾向加剧[18]。

在生物膜下碳钢的腐蚀机理的复杂性和重要性，使得生物膜下碳钢腐蚀的研究受到重视[19-21]，但系统的相关报道仍然较少。本文结合最新的研究结果，系统介绍了SRB生物膜的形成机制，从生物能量学和生物电化学角度介绍SRB对碳钢腐蚀机理的最新研究进展，包括SRB诱导生物矿化垢下腐蚀的研究现状，为针对SRB对碳钢腐蚀规律的研究以及油田现场生物垢膜及垢膜下腐蚀的控制提供参考。

2 SRB生物膜的形成机制及其对碳钢腐蚀的影响

碳钢表面的生物膜主要是由于微生物在碳钢表面特定的活性位点上附着，进一步在微生物自身生命活动及其与基体材料作用下形成一种复杂混合物，主要成分是水、腐蚀产物和EPS (主要成分是多糖、蛋白质、核酸和脂类)[15,22]。微生物代谢产生的EPS能够在基体表面吸附成膜，改变界面的物理化学性质。另外，细胞中的高聚物如丙酮酸或糖醛酸中荷电基团的存在也能显著地影响EPS的物理性质，如EPS的强度和粘性，使得界面/表面性质发生变化[23]。研究表明，生物膜的形成是一个高度的自发并且伴随微生物的生长和消亡以及环境不断变化的动态过程。在微生物代谢活动影响下，生物膜的形成和发展的一般过程如图1所示，其形成过程一般经历如下几个阶段[24-28]：(1) 无机离子的矿化作用以及有机大分子的吸附作用，在材料表面形成一层厚度约为20~80 nm的膜；(2) 微生物向材料表面运移；(3) 微生物附着于材料表面；(4) 微生物在材料表面附着生长，同时通过自身的代谢活动产生大量代谢产物；(5) 生物膜逐渐趋于成熟稳定；(6) 随着时间的推移，生物膜稳定性降低，后期会发生部分脱落。在第一个阶段过程中，基体表面吸附形成的生物膜能够改变基体表面的性质，如静电荷和润湿度等，从而有助于微生物在基体表面附着，起到活性位点的作用。不同时期形成的生物膜对材料的腐蚀起着不同的作用，生成的生物膜越厚越容易剥落，而不均匀的生物膜将引起材料的局部腐蚀，在非生物环境中生成的腐蚀产物膜比在生物环境中生成的膜更加紧密地黏附于金属的表面[29]。本文作者对油田污水中碳钢表面生物膜的生长监测表明[18]，油田污水中微生物首先在Q345碳钢表面大量附着和生长，至216 h时生长完整，至360 h时开始脱落，生物膜对Q345钢的腐蚀呈现不均匀性。本文作者对培养基介质中的SRB生物膜进行监测的结果表明[30]，生物膜生长第4 d时，膜脱落速度即已超过生长速度。脱落的生物膜把部分菌体重新带入介质，其中一部分菌体可发生二次黏附，为生物膜带去新的营养。在生物膜的整个形成过程中，表面粗糙度和成分在生物膜形成的初期起主要作用。另外，介质的流速对生物膜内物质的运输、传质和反应速率有很大的影响[31]。

与一般微生物生物膜形成过程相比，SRB生物膜的形成和发展具有自己的特点，具体表现在如下几个方面：(1) SRB是厌氧型微生物，其代谢会产生大量的EPS包裹在材料表面形成严格的厌氧环境，同时EPS具有很强的络合能力，能够固定一定量的金属离子，增加生物膜的致密性[20,32]。(2) SRB生物膜下腐蚀产物硫铁化合物是良好的电子导体，能够加速腐蚀的进行，促进局部腐蚀的发生[33]。本文作者的研究结果表明，在SRB的培养初期，SRB生物膜厚度随着培养时间成指数增长，14 d后SRB生物

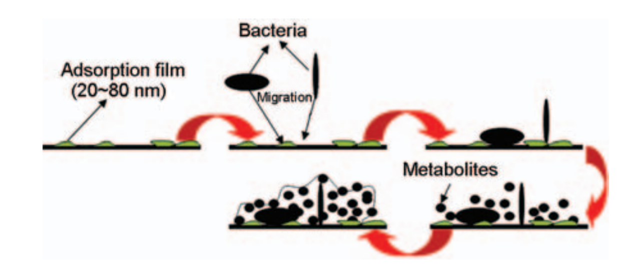


图1 生物膜的形成和发展示意图

Fig.1 Schematic process of biofilm formation

膜厚度达到最大值[30]。(3) SRB生物膜具有动态性和不均一性，生物膜中的细胞密度比悬浮状态的要高，在较纯的系统中甚至可高出5~6个数量级。在自然环境中，相邻位置细胞之间通过长时间接触可能产生生理相互作用，导致微生物的协同作用[17]。

图2是研究油田污水介质中碳钢表面SRB生物膜随时间变化的形貌图[34]。可以看出，第5d时基体表面出现大量蘑菇状突起的微菌落 (图2a)，微菌落之间可能围绕着输水通道，而输水通道发挥着运送养料和酶代谢产物的作用，推测这个时期SRB生物膜已经初步形成；浸泡第8 d时，由于膜内SRB进入生长旺盛阶段，由于分泌了大量以蛋白质等有机物为主的胞外聚合物 (EPS)，可能引起碳钢试片生物膜外层呈疏松片状分布 (图2b)；浸泡第11 d时，碳钢表面生物膜出现了裸露的基体凹坑 (图2c)，裸露凹坑的出现可能是由膜下细菌代谢产物发生酸侵蚀，膜结构松动，部分生物膜脱落导致的；浸泡第20 d时，试样表面大部分区域形成了致密且厚的片状生物膜 (图2d)，此阶段SRB菌体开始大量死亡，生物膜中无机物含量增多，有机物含量降低。

在实际工况条件下，环境中很难存在严格的厌氧条件。一方面SRB可以利用在碳钢表面形成的生物膜创造一个微厌氧环境，促进生物膜内SRB生长，进而促进SRB对碳钢的腐蚀。另一方面，好氧微生物与SRB之间通过协同作用加剧碳钢的腐蚀，好氧微生物通过消耗环境中的氧，为SRB的生长创造条件，促进厌氧生物膜的形成[35,36]。比较典型的微生物协同腐蚀菌种是SRB和IOB[37,38]。SRB和IOB也是油田集输管线中常见的微生物[39]，研究表明，微生物腐蚀主要归因于这两种微生物。随着分子生物学技术和生物膜理论的发展，使得目前能够更好地从实验和理论上认识生物膜对碳钢整个腐蚀过程的贡献大小[40]。

3 SRB对碳钢的腐蚀机理

3.1 传统腐蚀机理

碳钢的腐蚀是一个明显的界面过程，因此界面的物理化学性质 (如溶解氧量、盐度、pH值、氧化-还原电位和介质导电性等参数) 对腐蚀会产生重要的影响。决定界面物理化学性质的各参数很容易被附着在界面的SRB的生命活动所影响，同时SRB能够通过自身生命活动改变生物膜/金属界面的电化学过程[41,42]。

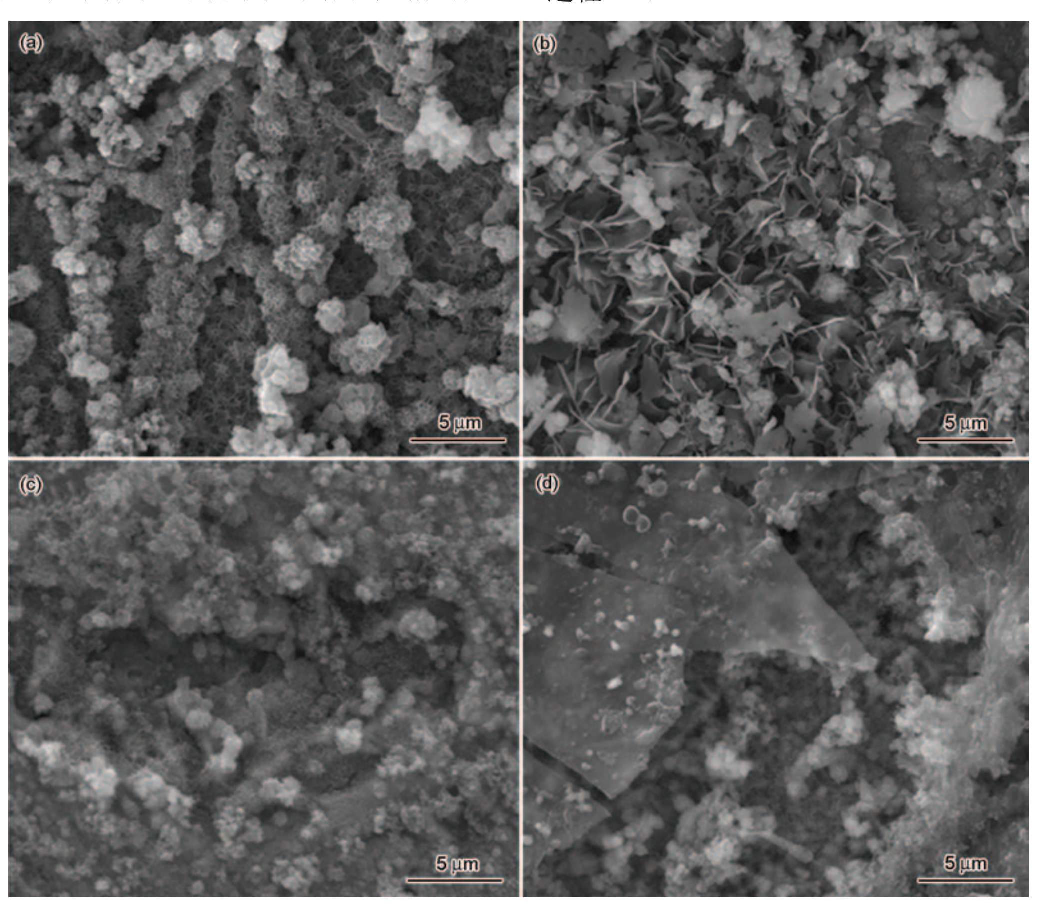


图2 污水介质中Q235钢表面上的SRB生物膜在不同时间的SEM形貌图[34]

Fig.2 SEM analysis of biofilm on Q235 steel surface after exposed to sewage with SRB for 5 d (a), 8 d (b), 11 d (c) and 20 d (d)[34]

国内外的很多学者开展了SRB腐蚀机理方面的研究。传统的SRB对碳钢腐蚀机理有:阴极去极化机理[43]、浓差电池机理[44,45]、代谢产物机理[46]、膜下酸腐蚀机理[47]等。表1介绍了经典的SRB腐蚀阴极去极化反应机理具体的反应过程,整个机理主要包括阳极铁原子溶解失去电子、阴极氢得到电子去极化和硫酸盐被SRB还原组成。阴极去极化机理得到了很多研究的认可[48,49],主要是因为它能够解释一部分SRB对碳钢腐蚀的过程。但是该机理还有很多不完善的地方,不能解释所有SRB引起的腐蚀过程和现象,例如该机理并没有明确SRB参与了哪些腐蚀过程,及其在这些腐蚀过程中对腐蚀的贡献大小。图3是SRB浓差电池腐蚀机理示意图[50],从图中可以看出,当腐蚀产物部分覆盖在金属表面时,会阻止氧气向金属表面扩散,从而在附近会形成低氧区,进而形成氧浓差电池[45]。另外,微生物在金属表面的不规则附着,微生物膜的分布及其结构的不均匀性,腐蚀产物的局部堆积等,都会导致形成氧的浓差电池[51]。代谢产物机理主要源于SRB的代谢产物硫化物,一方面SRB代谢产生的S^{2-}与溶液中Fe^{2+}结合,通过形成致密或者疏松状的FeS膜而影响腐蚀过程;另一方面,SRB对金属的腐蚀速率也与H_2S浓度相关。研究表明[52],Fe^{2+}浓度较低时 ($<$50 mg/L),金属表面会形成致密的FeS膜,会降低腐蚀速率;当介质中Fe^{2+}的浓度较大时 ($>$50 mg/L),代谢产生的S^{2-}则会优先与Fe^{2+}反应生成FeS在细菌的膜外快速沉积,形成膜层疏松多孔、易脱落FeS膜,FeS成为腐蚀电池的阴极,促进金属的腐蚀。膜下酸腐蚀机理也是典型的碳钢腐蚀机理之一。Romero等[53]研究发现生物膜中SRB的菌量可以达到10^8 cfu/cm^2,可以产生足够的腐蚀性H_2S,因此认为SRB首先引起膜下局部pH值的降低,将局部的黄铁矿还原成硫铁矿,从而造成局部严重腐蚀。但是在整个过程中,由于生物膜的屏障作用而没有氢的渗出。

许多研究者[54,55]认为,SRB代谢产物中的硫、硫铁化合物和磷化物对腐蚀起着非常重要的作用。通过氢渗透技术证明了SRB腐蚀过程中阴极去极化理论不是主要的作用机理,SRB代谢产物形成腐蚀产物膜会加速金属的局部腐蚀。还有研究表明,腐蚀速率大小与生物膜内总的氢化酶的活性有关,而与SRB的总数量无关。Voordouw等[56]研究发现,当管线内生物膜中总的氢化酶活性很高时,即使管线内生物膜中的SRB数量很小,管线的腐蚀却很严重。反之,当生物膜内总的氢化酶活性很低时,即使SRB数量很大,腐蚀却很轻。氢化酶与阴极氢的去极化有关,通过促进氢的还原而加速基体的腐蚀。

由以上分析和讨论可以看出,SRB对碳钢的腐蚀过程特别复杂,影响因素众多,传统的关于SRB对碳钢的腐蚀机理都有其弊端,只能解释SRB在特定条件下的腐蚀现象,但也有其合理性和必要性。

3.2 从生物能量学和生物电化学角度来理解微生物腐蚀机理

一直以来,人们认为SRB在MIC中仅仅充当一个间接的角色。可是随着人们对MIC的认识越来深刻,人们越来越意识到SRB在MIC中扮演着至关重要的角色。近年来,随着微生物燃料电池研究领域的快速崛起,人们对生物电化学的认识上升了到了一个新的高度。受益于生物电化学知识的拓展,文献[57-60]提出BCSR (Biocatalytic cathodic sulfate reduction) 理论,他们从生物能量学和生物电化学角度来诠释MIC的机理,并且合理地解释了为什么会发生细菌腐蚀和如何腐蚀。该理论的前提条件是金属表面附着具有腐蚀能力的生物膜,然后在生物催化剂 (生物膜) 的作用下,阴极硫酸盐的还原直接消耗了阳极金属材料溶解释放的电子,从而加速金属的腐蚀,这里所说的生物催化剂主要是指生物膜中SRB分泌的生物活性酶[51]。该理论的创新之处在于整个阴极反应发生在SRB的细胞膜内 (生物阴极),这样的认识颠覆了微生物腐蚀领域中一直认为的"物理阴极"的传统看法。生物电化学领域对存在生

表1 SRB对碳钢腐蚀阴极去极化机理

Table 1 Cathodic depolarization theory of SRB to corrosion of carbon steels

Anode reaction	$Fe \rightarrow Fe^{2+}+2e^-$
Water hydrolyze	$H_2O \rightarrow H^++OH^-$
Cathode reaction	$2H^++2e^- \rightarrow 2H+H_2$
Hydroxide reaction	$SO_4^{2-}+4H_2 \rightarrow H_2S+2H_2O+2OH^-$
Precipitation reaction	$Fe^{2+}+H_2S \rightarrow FeS+2H^+$
Precipitation reaction	$Fe^{2+}+2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$
Total reaction	$4Fe+SO_4^{2-}+4H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_2+FeS+2OH^-$

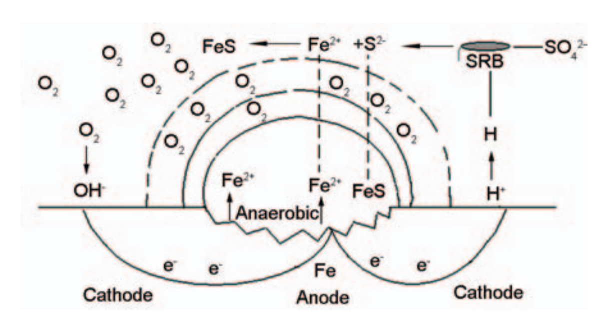


图3 SRB浓差电池腐蚀机理图[50]

Fig.3 SRB corrosion mechanism derived from concentration cell[50]

物阴极的新认识和硫酸根的跨细胞膜运输与其在细菌体内还原反应的相关研究更是为BCSR理论提供了坚实的理论依据[57, 61]。

BCSR的具体反应如下：

阳极反应： $4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^{-}$ (Iron oxidation)

$E^{o\prime} = -447$ mV (1)

阴极反应： $SO_4^{2-} + 9H^{+} + 8e^{-} \rightarrow HS^{-} + 4H_2O$

(BCSR) $E^{o\prime} = -217$ mV (2)

Venzlaff 等[62]借助于动电位极化测量来模拟SRB阴极还原反应过程，研究发现腐蚀机理中的阴极反应是阳极铁溶解释放的电子直接通过具有导电性的硫化亚铁，进而传导到细胞内硫酸盐还原位点特定的蛋白质上，然后将硫酸盐还原。当SRB失活时，响应电流被极大地降低，从而证明了生物膜对阴极还原反应起催化作用，这也与生物催化硫酸盐还原理论 (BCSR) 相符，进一步证明了生物催化硫酸盐还原理论的正确性。BCSR理论的提出解决了一直困扰微生物腐蚀领域中的二个重要问题：微生物腐蚀为什么要腐蚀金属和微生物怎么腐蚀金属。

3.2.1 微生物为什么要腐蚀金属　近年来，关于微生物腐蚀的研究越来越多，但是却一直没有关于为什么微生物要腐蚀金属的相关报道。BCSR理论从生物能量学角度提出了解释这一问题的新的观点，即微生物腐蚀金属的目的是为了获得能量。由反应 (1) 和 (2)，可以得到SRB在进行BCSR反应时的$\Delta E^{o\prime}$=+230 mV。通过方程$\Delta G^{o\prime}=-nF\Delta E^{o\prime}<0$，可以得出在BCSR理论中，SRB腐蚀金属的反应是一个热力学上可以自发进行的放能反应。通过腺苷酰硫酸 (adenosine phosphosulfate，APS) 途径进入SRB细胞质内的硫酸根在SRB体内多种酶催化的条件下被还原，金属铁在整个反应过程中是电子供体，而硫酸根是电子受体，SRB分泌的各种酶在动力学上保证了整个BCSR反应的进行。

通常，SRB在进行厌氧呼吸的时候，碳源 (乳酸) 是其电子供体。当金属铁作为电子供体时$\Delta E^{o\prime}$ Fe^{2+}/Fe^{0}=−447 mV，大于$\Delta E^{o\prime}_{CO_2+acetate/lactate}$=−430 mV，也就是说金属铁作为电子供体甚至比乳酸能提供更多的能量。考虑扩散和上层生物膜对碳源的消耗，碳源很难扩散到生物膜底层，所以附着在金属表面的生物膜，将金属作为电子供体，通过腐蚀金属来获得其生存所必需的能量。

Zhang和Gu等[58]发现，当SRB生物膜处于饥饿(没有和少量碳源供给) 的条件下7 d之后，它们会产生比正常碳源供给的SRB生物膜更深更大的点蚀，导致更大的失重。Chen等[63]发现在碳源完全消耗掉的前提下，SRB生物膜通过腐蚀金属可以继续存活40 d甚至更久。当处于没有碳源供给的条件时，SRB生物膜会导致更深的点蚀。以上结果更有力地证明了BCSR理论，说明当SRB处于没有碳源供给的饥饿状态时，它们会通过腐蚀金属来获取维持生命的能量。

BCSR从生物能量学角度解释了很多之前不能解释的MIC现象，根据BCSR理论的思路可以合理解释产甲烷古细菌[63]和硝酸盐还原菌 (NRB)[59]也是因为获得能量而腐蚀金属的。以硝酸盐还原菌为例，反应 (3) 和 (4) 为可能发生在硝酸盐还原菌细胞质内的还原反应，根据表2数据可知，热力学上NO_3^-/NH_3和$2NO_3^-/N_2$是可以自发的反应，而且通过与铁发生腐蚀反应可以为NRB提供更多的能量 (与SRB相比)。

$$2NO_3^{-} + 10e^{-} + 12H^{+} \rightarrow N_2 + 6H_2O \quad E^{o\prime} = +760 \text{ mV} \quad (3)$$

$$NO_3^{-} + 8e^{-} + 9H^{+} \rightarrow NH_3 + 3H_2O \quad E^{o\prime} = +360 \text{ mV} \quad (4)$$

3.2.2 微生物如何腐蚀金属　近年来微生物燃料电池 (MFC) 领域的飞速发展，极大地推动了人们对生物电化学的认识，从而使人们对微生物如何腐蚀金属有了更全面的认识[57,58]。根据BCSR理论，微生物腐蚀与生物阴极的微生物燃料电池的区别就是电子供体不一样，前者的电子来源于金属腐蚀过程而后者来源于碳源的氧化过程。根据BCSR理论，微生物通过电子传递链来获得金属腐蚀释放的电子，而电子传递链主要由以下3种主要形式构成：

(1) 细胞壁直接与金属表面接触：电子通过细胞色素C (Cytochrome C) 等膜蛋白进行传递。

(2) 依靠生物纳米线的电子转移：细菌通过形成生物纳米线 (pili) 与金属形成电子传递的桥梁。如图4所示[57]，可以清晰地观察到SRB形成的生物纳米线附着在金属表面。图4的实验的条件是使SRB处于饥饿状态，该图更有利地说明当SRB处于没有碳源的饥饿状态时，它们会通过生物纳米线从金属

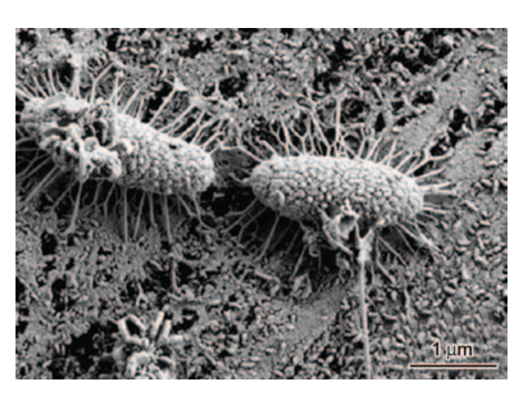


图4 处于饥饿状态下的SRB形成的生物纳米线[57]

Fig.4 Bionanowires produced by SRB response to starvation[57]

获得电子，从而获得维持生命的能量。

(3) 电子载体依赖型的电子转移：电子通过电子载体如核黄素和黄素腺嘌呤二核苷酸 (flavin adenine dinucleotide，FAD) 进入细胞膜。Zhang 等[58]的实验研究说明，通过增加对细菌无毒性而且自身没有腐蚀性的电子载体会加速SRB导致的点蚀和均匀腐蚀

4 SRB诱导生物矿化膜下的腐蚀研究现状

微生物矿化是指由微生物控制和操纵的沉积作用，这类微生物主要包括细菌和藻类等[64-67]。微生物诱导生物矿化主要分为两个过程，首先细胞壁通过静电作用将水环境中的金属离子吸附在阴离子表面，包裹大量有机物，然后在微生物作用下以此为成核点，矿物质晶体逐渐生长。在整个矿化过程中，EPS发挥着关键性作用[68]。Braissant 等[69]研究发现，从硫酸盐还原菌的培养液中分离的胞外聚合物对钙离子的最大固定量达到120~150 mg Ca/g EPS。对于SRB而言，其主要矿物是$CaCO_3$、FeS和一定量的螯合物[9]，但是在金属表面形成的矿化垢是包含有这些矿物和生物膜的复杂混合物。除此之外，SRB产生的EPS对金属阳离子 (Ca^{2+}，Mg^{2+}，Fe^{2+}) 具有很强的络合能力，可以将多种金属阳离子固定下来[70]。Stipanicev 等[71]对海水环境中SRB对碳钢的腐蚀行为的研究发现，将试样置于海水介质中2200 h之后，试样表面形成了一层由生物膜 (SRB菌体、EPS等)、生物矿化产物 (FeS、Fe_3O_4、FeOOH等) 和其它矿化产物 (钙质沉淀) 构成的复杂沉淀膜。研究表明SRB对整个生物过程起主导作用，而且膜下局部发生了严重的点蚀，但是局部腐蚀速率的大小不能够反应整个试样的腐蚀速率。SRB的矿化产物还与介质中的氧浓度有关，Hajj 等[72]研究了在依次好氧-厌氧条件下SRB对碳钢的腐蚀行为，表明氧气不足时主要的矿化产物为纤铁矿和磁铁矿，氧气连续供应时主要矿物产物为纤铁矿、磁赤铁矿和磁铁矿。然而一旦氧气被消耗或者形成了厌氧条件，矿化产物全部转变为磁黄铁。

SRB普遍存在于各种环境体系中。在实际工况条件下，由SRB诱导生物矿化而形成的矿化垢膜对材料造成的腐蚀影响已不容忽视。矿化垢膜的形成主要由两个因素造成[73-75]：一是非生物因素，高矿化度的水在温度、压力等条件发生变化过程中的自矿化作用生成沉淀，在金属表面形成一层沉淀膜；二是生物因素，SRB附着在金属表面，经过代谢生长在金属表面形成一层生物膜。在这两个因素中，生物因素起着主导作用。在实际工况条件下，体系中多是存在少量的氧，无机自矿化作用和生物膜交织形成一层致密的矿化垢膜覆盖在金属材料表面，形成氧浓差电池，进一步促进了金属局部腐蚀的发生[73]。垢膜下金属材料的腐蚀要远比普通条件下SRB生物膜下腐蚀复杂的多。Larsen 等[76]利用先进的分子生物学工具监测石油管道设施的腐蚀过程，发现在油田产出水管道内壁形成了一层较厚的腐蚀性垢沉淀膜，在膜下发现了大量的SRB，同时管壁发生了严重的腐蚀。另外，在实际工况条件下，SRB通常和其它好氧微生物通过协同作用加剧局部腐蚀。Sandrine 等[77]利用分子技术及现代表面分析技术对五种自然腐蚀性矿化沉淀进行了详细的研究，研究发现在沉淀物中SRB占据总细菌量的绝大部分，SRB选择性地分布在沉淀的内层和中间层，且SRB活性较高。沉淀物中主要包含的元素有Fe、C、O、Ca、S、Cl、Mg、Cu等，其中Fe含量较高。在内层沉淀中S的质量分数高达6%，而在外层沉淀中仅有2%，S含量的高低从侧面反映出内层SRB的活性较高。

SRB矿物垢膜的形成是一个非均匀的动态过程，垢膜形成和金属腐蚀过程同时进行，假设参与反应的主要是Fe，具体可能经历如下过程[51,68,70,78-80]：

$$\mathrm{Organic} + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + HCO_3^- + \mathrm{EPS} \tag{5}$$

$$\mathrm{EPS} + M^{2+}(Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}\ \mathrm{et\ al}) \rightarrow (\mathrm{EPS}-M)^{2+} \tag{6}$$

$$HCO_3^- + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3 + H^+ \tag{7}$$

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \tag{8}$$

$$SO_2^{-4} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O \tag{9}$$

$$HS^- + Fe^{2+} \rightarrow FeS + H^+ \tag{10}$$

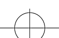
$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 \tag{11}$$

$$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ \tag{12}$$

$$2Fe(OH)_2 + 0.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \tag{13}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \tag{14}$$

$$3Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O \tag{15}$$



综上所述,由于矿化垢膜形成的复杂性,垢膜下腐蚀的控制也远比普通腐蚀控制要困难得多,且其腐蚀多以由微生物引起的局部腐蚀为主。因此,结合生物因素,认清垢膜的形成机制,才能从根本上控制和解决垢膜下腐蚀的问题。

5 生物膜中SRB的控制技术

由于生物膜的保护作用,生物膜中固着的微生物很难被彻底清除。生物膜中的微生物能够促进基体材料发生局部腐蚀现象,因此控制生物膜中微生物的活性对微生物腐蚀的控制具有重要作用。油田现场微生物的控制主要采用化学杀菌剂的方法,但是大量化学杀菌剂的投加必然给环境造成二次污染,增加环境负荷,给环境保护带来挑战[81-83]。长时间的使用杀菌剂会使SRB对很多杀菌剂具有耐药性,且其代谢产物铁硫化合物的存在也能够降低杀菌剂的效果。一旦SRB建立了适合其生长的微生物环境,就很难将其从系统中彻底消除[84],这为生物膜中SRB的控制带来挑战。杀菌剂可以和其它技术耦合联用,在降低杀菌剂剂量的同时取得较好的杀菌效果。其中最常见的就是杀菌剂增效剂[85],其作为一种常见的化学试剂目前在油田广泛使用。常见的杀菌剂增效剂有螯和剂、表面活性剂和醇类[86]。杀菌剂增效剂主要通过提高杀菌剂的跨生物膜和细胞膜扩散,帮助破坏细菌的细胞膜来起到增强杀菌剂的杀菌效果[86,87]。因为生物膜的保护作用,选用可以驱散生物膜的生物信号分子D-氨基酸为杀菌剂的促进剂,提高常用杀菌剂的渗透能力,增加杀菌剂对生物膜的剥离能力,也是防治SRB生物膜下微生物腐蚀的有效措施之一[88]。Xu等[89]研究了D-氨基酸对SRB及生物膜的影响,表明D-氨基酸不会影响SRB的正常代谢活动,但是可以显著抑制EPS的产量,减少SRB在基底表面的附着量,同时可以促进生物膜从基底材料的脱落,减轻SRB对材料的腐蚀作用。D-氨基酸,作为杀菌剂增效剂可以在降低杀菌剂浓度的同时,极大地增强杀菌剂对SRB生物膜的抑制作用。Xu等[90,91]研究发现,D-蛋氨酸可以提高生物膜的分散性,进而将固着的SRB细胞体转换成游离态,进而与杀菌剂起到协同作用,使杀菌剂在较低浓度就能取得较好的杀菌效果;D-酪氨酸可以与杀菌剂协同促进SRB生物膜的运移,进而也能够使杀菌剂在较低浓度就能取得较好的杀菌效果。

微生物产生的EPS一般都是带电荷的,外加电场可以破坏EPS的荷电特性[92]。刘靖等[93]研究了电场和杀菌剂杀灭生物膜下SRB的协同作用,结果表明,在同样的时间内采用外加电场时,杀菌剂杀灭生物膜中的SRB所需要的杀菌剂的浓度远远低于没有外加电场的情况。电场在处理生物膜内细菌的过程中,一方面可以增强杀菌剂传质推动力,另外一方面可以将生物膜中大量的Ca、Mg离子从膜内脱除,而SRB对杀菌剂的敏感性极大程度上依赖Ca、Mg离子[93]。另外,近年来,绿色杀菌剂的使用一方面取得了较好的杀灭SRB的效果,使用方便,另一方面也降低了对环境的污染和破坏[83,94-96]。

自然环境中微生物灭活是很困难的,与其加入大量的杀菌剂杀灭浮游细菌,不如开发新技术阻碍生物膜的附着或直接破坏生物膜的形成。抑制生物膜形成能够有效地控制微生物的活性,目前主要利用的方法有微生物竞争生长原理[97]、微生物原位产生抗生素等手段[98]。微生物腐蚀是与生物膜的选择透过性及膜中酶的催化作用密切相关,微生物能够影响基体材料腐蚀电化学反应,且这种生化反应过程基本上都与氧化还原反应有关,而磁场的存在直接影响了电子和离子的转移、自由基的运动,改变生物膜内离子的选择通透性,也会对微生物的新陈代谢产生影响[99]。研究表明,在低频静磁场的作用下,SRB的活性受到抑制,生物膜下局部腐蚀减缓[100]。李克娟等[101]研究表明,在弱磁场条件下,碳钢试样表面的生物膜形成滞后,生物膜均匀致密,并且紧密地黏附在金属表面,去除腐蚀产物后,基体比较平整,腐蚀较空白轻。Zheng等[102]研究了弱磁场条件下SRB对不锈钢的点蚀行为,表明弱磁场条件下的SRB菌量明显降低,点蚀坑数量和大小明显减少,磁场显著抑制了SRB对不锈钢的腐蚀。在强磁场情况下,促进管线内壁结垢和微生物吸附,增加硫化物的量,促进基体材料的腐蚀破坏[103,104]。在弱磁场强度范围内(小于10 mT),磁场的存在可使SRB的活性变小,生长速率变缓,细菌发生变异,变异菌无鞭毛,以杆状形式存在,磁场只能起到抑制细菌生长的作用,而不能直接杀死细菌[101]。

6 总结和展望

目前,针对SRB对钢铁材料腐蚀行为的研究已经取得了很多成果,特别是生物技术的发展,为微生物腐蚀研究提供了新的技术支持。借助于当前先进的分子生物学技术以及现代分析技术[105],将会有助于从微观上阐明SRB的腐蚀机理,更有助于揭示SRB的真实腐蚀过程。例如利用硫离子氧化酶传感器监测管线内壁SRB代谢产生的硫化氢量[106],便于检测管线内部生物污损程度;设计在线微生物生物膜取样装置,结合生物分析技术[18],监测生物膜中微生物分布,以及生物膜下微生物腐蚀程度。此外,对

于实际的污水体系，杀菌剂的低剂量长期使用，会导致SRB发生变异，进而为防治微生物腐蚀带来挑战，因而得到了越来越多的关注[107]。这一领域的研究将有助于发现SRB面对杀菌剂和其它抑制剂时是如何保护自己的，为更好地预防和抑制SRB对碳钢的腐蚀提供了新的思路。

参考文献

[1] Basheer R, Ganga G, Chandran R K, et al. Effect of W-TiO_2 composite to control microbiologically influenced corrosion on galvanized steel [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2013, 97(12): 5615

[2] Moreno D A, Ibars J R, Polo J L, et al. EIS monitoring study of the early microbiologically influenced corrosion of AISI 304L stainless steel condenser tubes in freshwater [J]. J. Solid State Electron., 2014, 18(2): 377

[3] Castaneda H, Benetton X D. SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions [J]. Corros. Sci., 2008, 50(4): 1169

[4] Beese P, Venzlaff H, Srinivasan J, et al. Monitoring of anaerobic microbially influenced corrosion via electrochemical frequency modulation [J]. Electrochim. Acta, 2013, 105: 239

[5] 刘建华, 梁馨, 李松梅. 硫酸盐还原菌对两种不锈钢的腐蚀作用 [J]. 金属学报, 2005, 41(5): 545

[6] Hamilton W A. Microbially influenced corrosion as a model system for the study of metal microbe interactions: A unifying electron transfer hypothesis [J]. Biofouling, 2003, 19(1): 65

[7] Xu C M, Zhang Y H, Cheng G X, et al. Localized corrosion behavior of 316L stainless steel in the presence of sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria [J]. Mater. Sci. Eng., 2007, A443(1/2): 235

[8] 吴进怡, 柴柯, 肖伟龙等. 25钢在海水中的微生物单因素腐蚀 [J]. 金属学报, 2010, 46(6): 755

[9] 刘宏伟, 刘宏芳, 秦双等. 油田集输管线硫酸盐还原菌诱导生物矿化作用调查 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 7

[10] 刘宏伟, 张帆, 吴亚楠等. 油田产出水中饱和CO_2和SRB共存条件下十二胺缓蚀剂缓蚀行为研究 [J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(2): 137

[11] 张帆, 刘宏伟, 陈碧等. CO_2和SRB共存产出水中咪唑啉衍生物的环境行为及缓蚀长效性研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(2): 156

[12] Dong Z H, Shi W, Ruan H M, et al. Heterogeneous corrosion of mild steel under SRB- biofilm characterised by electrochemical mapping technique [J]. Corros. Sci., 2011, 53(9): 2978

[13] Wen J, Zhao K, Gu T, et al. A green biocide enhancer for the treatment of sulfate-reducing bacteria (SRB) biofilms on carbon steel surfaces using glutaraldehyde [J]. Int. Biodeterior. Biodegrad., 2009, 63(8): 1102

[14] Wang J, Li Q, Li M M, et al. Competitive adsorption of heavy metal by extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sulfate reducing bacteria [J]. Bioresour. Technol., 2014, 163: 374

[15] Dong Z H, Liu T, Liu H F. Influence of EPS isolated from thermophilic sulphate-reducing bacteria on carbon steel corrosion [J]. Biofouling, 2011, 27(5): 487

[16] Fang H H, Xu L C, Chan K Y. Effects of toxic metals and chemicals on biofilm and biocorrosion [J]. Water Res., 2002, 36(19): 4709

[17] 刘宏芳, 许立铭. 硫酸盐还原菌生物膜下钢铁腐蚀研究概况 [J]. 油田化学, 2000, 17(1): 93

[18] 周平, 秦双, 叶琴等. 油田污水中碳钢表面生物膜的生长监测与控制 [J]. 材料保护, 2013, 46(11): 20

[19] Liu H, Xu L, Zeng J. Role of corrosion products in biofilms in microbiologically induced corrosion of carbon steel [J]. Br. Corros. J., 2000, 35(2): 131

[20] Sun C, Xu J, Wang F H. Interaction of sulfate-reducing bacteria and carbon steel Q235 in biofilm [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50(22): 12797

[21] Duan J Z, Wu S R, Zhang X J, et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater [J]. Electrochim. Acta, 2008, 54(1): 22

[22] Whitchurch C B, Tolker-Nielsen T, Ragas P C, et al. Extracellular DNA required for bacterial biofilm formation [J]. Science, 2002, 295: 1487

[23] Lee W, Lewandowski Z, Nielsen P H, et al. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review [J]. Biofouling, 1995, 8(3): 165

[24] Stoodley H, Stoodley P. Biofilm formation and dispersal and the transmission of human pathogens [J]. Trends Microbi., 2005, 13 (1): 7

[25] Chandra J, Kuhn D M, Mukherjee P K, et al. Biofilm formation by the fungal pathogenCandida albicans: Development, architecture, and drug resistance [J]. J. Bacteriol., 2001, 183(18): 5385

[26] Wang H. Effects of microbial attachment and biofilm formation on microbiologically influenced corrosion [D]. Akron: University of Akron, 2014

[27] AlAbbas F M, Spear J R, Kakpovbia A, et al. Bacterial attachment to metal substrate and its effects on microbiologically-influenced corrosion in transporting hydrocarbon pipelines [J]. J. Pipeline Eng., 2012, 11(1): 63

[28] Enning D, Garrelfs J. Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: New views of an old problem [J]. Appl. Environ. Microbiol., 2014, 80(4): 1226

[29] 林晶. 海水中微生物膜下金属材料初期腐蚀行为 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2006

[30] Liu H, Huang Z, et al. Specification of sulfate reducing bacteria biofilms accumulation effects on corrosion initiation [J]. Mater. Corros., 2007, 58(1): 44

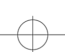
[31] Little B, Wagner P, Mansfeld F. An overview of microbiologically influenced corrosion [J]. Electrochim. Acta, 1992, 37(12): 2185

[32] 范梅梅, 赵勇, 闫化云等. 硫酸盐还原菌对X60钢CO_2腐蚀行为的影响 [J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 13

[33] Menendez C, Jovancicevic V, Ramachandran S, et al. Assessment of corrosion under iron sulfide deposits and CO_2/H_2S conditions [J]. Corrosion, 2012, 69(2): 145

[34] 叶琴, 李克娟, 郭佩佩等. 油田污水中碳钢表面生物膜生长规律及腐蚀电化学行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 195

[35] 郎序菲, 邱丽娜, 弓爱君等. 微生物腐蚀及防腐技术的研究现状 [J]. 全面腐蚀控制, 2009, (10): 20



[36] Sun H F, Shi B Y, Lytte D A, et al. Formation and release behavior of iron corrosion products under the influence of bacterial communities in a simulated water distribution system [J]. Environ. Sci-Proc. Imp., 2014, 16(3): 576

[37] Xu C, Zhang Y, Cheng G, et al. Pitting corrosion behavior of 316L stainless steel in the media of sulphate-reducing and iron-oxidizing bacteria [J]. Mater. Charact., 2008, 59(3): 245

[38] Emerson D, Fleming E J, McBeth J M. Iron-oxidizing bacteria: An environmental and genomic perspectiv [J]. Annu. Rev. Microbiol., 2010, 64: 561

[39] Liu H W, Chen B, Zhang F, et al. Effects of iron-oxidizing bacteria on carbon steel in oilfield produced water [J]. ECS Trans., 2014, 59(1): 409

[40] Rao T, Sairam T, Viswanathan B, et al. Carbon steel corrosion by iron oxidising and sulphate reducing bacteria in a freshwater cooling system [J]. Corros. Sci., 2000, 42(8): 1417

[41] Beech I B, Sunner J. Biocorrosion: Towards understanding interactions between biofilms and metals [J]. Curr. Opin. Biotechnol., 2004, 15(3): 181

[42] Wang H, Hu C, Hu X, et al. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system [J]. Water Res., 2012, 46(4): 1070

[43] Gu T Y. New understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications [J]. J. Microbial. Biochem. Technol., 2012, 4 (4): 26

[44] King R. Study on mechanism of microbiology corrosion [J]. Nature, 1971, 233(5): 491

[45] Starkey R L. The general physiology of the sulfate-reducing bacteria in relation to corrosion [J]. Producers Monthly, 1958, 22(2): 12

[46] King R, Miller J, Smith J. Corrosion of mild steel by iron sulphides [J]. Br. Corros. J., 1973, 8(3): 137

[47] Lee W, Characklis W G. Corrosion of mild steel under anaerobic biofilm [J]. Corrosion, 1993, 49(3): 186

[48] Starosvetsky D, Starosvetsky J, Armon R, et al. A peculiar cathodic process during iron and steel corrosion in sulfate reducing bacteria (SRB) media [J]. Corros. Sci., 2010, 52(4): 1536

[49] Kjellerup B V, Olesen B H, Nielsen J L S, et al. *In-situ* detection of bacteria involved in cathodic depolarization and stainless steel surface corrosion using microautoradiography [J]. J. Appl. Microbiol., 2008, 105(6): 2231

[50] 叶琴. 污水介质中的微生物腐蚀 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013

[51] Kakooei, Ismail M C, Ariwahjoedi B. Mechanisms of microbiologically influenced corrosion: A review [J]. World Appl. Sci. J., 2012, 17(4): 524

[52] 刘宏芳, 董泽华. Fe^{2+}对碳钢的微生物腐蚀作用的影响 [J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(5): 210

[53] De Romero M, Duque Z, Rodríguez L, et al. A study of microbiologically induced corrosion by sulfate-reducing bacteria on carbon steel using hydrogen permeation [J]. Corrosion, 2005, 61(1): 68

[54] De Romero M F, Duque Z, De Rincon O T, et al. Microbiological corrosion: Hydrogen permeation and sulfate-reducing bacteria [J]. Corrosion, 2002, 58(5): 429

[55] Iverson W. Research on the mechanisms of anaerobic corrosion [J]. Int. Biodeterior. Biodegrad., 2001, 47(2): 63

[56] Voordouw G, Niviere V, Ferris F G, et al. Distribution of hydrogenase genes in Desulfovibrio spp. and their use in identification of species from the oil field environment [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1990, 56(12): 3748

[57] Sherar B W A, Power I M, Keech P G, et al. Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion [J]. Corros. Sci., 2011, 53(3): 955

[58] Zhang P, Xu D K, Li Y, et al. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the Desulfovibrio vulgaris biofilm [J]. Bioelectrochemistry, 2015, 101: 14

[59] Xu D K, Gu T Y. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the desulfovibrio vulgaris biofilm [J]. Int. Biodeterior. Biodegrad., 2014, 91: 74

[60] Xu D K, Gu T Y. Bioenergetics xxplains when and why more severe mic pitting by SRB can occur [A]. NACE Corrosion 2011 [C]. Houston, 2011: 11426

[61] Xu D K, Li Y C, Song F M, et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium bacillus licheniformis [J]. Corros. Sci., 2013, 77: 385

[62] Venzlaff H, Enning D, Srinivasan J, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria [J]. Corros. Sci., 2013, 66: 88

[63] Chen Y J, Howdyshell R, Howdyshell S, et al. Characterizing pitting corrosion caused by a long-term starving sulfate-reducing bacterium surviving on carbon steel and effects of surface roughness [J]. Corrosion, 2014, 70(8): 767

[64] Addadi L, Raz S, Weiner S. Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization [J]. Adv. Mater., 2003, 15(12): 959

[65] Gadd G M, Rhee Y J, Stephenson K, et al. Geomycology: Metals, actinides and biominerals [J]. Env. Microbiol. Rep., 2012, 4(3): 270

[66] Decho A W. Overview of biopolymer-induced mineralization: what goes on in biofilms? [J]. Ecol. Eng., 2010, 36(2): 137

[67] Landoulsi J, Cooksey K E, Dupres V. Review-interactions between diatoms and stainless steel: Focus on biofouling and biocorrosion [J]. Biofouling, 2011, 27(10): 1105

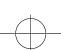
[68] Gallagher K, Dupraz C, Braissant O, et al. Mineralization of Sedimentary Biofilms: Modern Mechanistic Insights, Biofilm: Formation, Development and Properties [M]. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2010

[69] Braissant O, Decho A W, Dupraz C, et al. Exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: Interactions with calcium at alkaline Ph and implication for formation of carbonate minerals [J]. Geobiology, 2007, 5(4): 401

[70] Spadafora A, Perri E, McKenzie J A, et al. Microbial biomineralization processes forming modern Ca: Mg carbonate stromatolites [J]. Sedimentology, 2010, 57(1): 27

[71] Stipanicev M, Turcu F, Esnault L, et al. Corrosion behavior of carbon steel in presence of sulfate-reducing bacteria in seawater environment [J]. Electrochim. Acta, 2013, 113: 390

[72] El Hajj H, Abdelouas A, El Mendili Y, et al. Corrosion of carbon



steel under sequential aerobic-anaerobic environmental conditions [J]. Corros. Sci., 2013, 76: 432

[73] 舒勇, 熊春明, 张建军. 高含水期油田集输系统腐蚀结垢原因及综合防治技术 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(1): 67

[74] Tang Y, Ontiveros-Valencia A, Feng L, et al. A biofilm model to understand the onset of sulfate reduction in denitrifying membrane biofilm reactors [J]. Biotechnol. Bioeng., 2013, 110(3): 763

[75] Fan M M, Liu H F, Dong Z H. Microbiologically influenced corrosion of X60 carbon steel in CO_2-saturated oilfield flooding water [J]. Mater. Corros., 2013, 64(3): 242

[76] Larsen J, Skovhus L T, Saunders A M, et al. Molecular identification of mic bacteria from scale and produced water [A]. NACE Corrosion 2008 [C]. Houston: 2008

[77] Paisse S, Ghiglione J F, Marty F, et al. Sulfate-reducing bacteria inhabiting natural corrosion deposits from marine steel structures [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2013, 97(16): 7493

[78] Sarin P, Snoeyink V L, Lytle D A, et al. Iron corrosion scales: Model for scale growth, iron release, and colored water formation [J]. J. Environ. Eng.-Asce., 2004, 130(4): 364

[79] 魏仁超, 李焰, 许凤玲等. SRB腐蚀与生物矿化作用的研究进展 [J]. 材料开发与应用, 2013, 5: 24

[80] Chen Y, Li Y L, Zhou G T, et al. Biomineralization mediated by anaerobic methane-consuming cell consortia [J]. Sci. Rep-UK., 2014, 4: 5696 (DOI: 10.1038/srep 05696)

[81] 刘宏芳, 黄玲, 刘涛等. 硫酸盐还原菌杀菌剂应用现状及研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(2): 154

[82] 刘宏芳, 杨华啸, 黄玲等. 环境友好型溴类杀菌剂的合成及其抗菌防腐蚀性能研究 [J]. 材料保护, 2008, 41(7): 18

[83] Xu D K, Wen J, Gu T Y, et al. Biocide cocktail consisting of glutaraldehyde, ethylene diamine disuccinate (Edds), and methanol for the mitigation of souring and biocorrosion [J]. Corrosion, 2012, 68 (11): 994

[84] Liu H F, Xu L M, Zheng J S, et al. New bactericide for biocide-resistant sulfate-reducing bacteria [J]. Mater. Perform., 2000, 39(4): 52

[85] Wen J, Zhao K, Gu T Y, et al. Chelators enhanced biocide inhibition of planktonic sulfate-reducing bacterial growth [J]. World J. Microbiol. Biotechnol., 2010, 26: 1053

[86] Schultz T P, Nicholas D D. Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators [J]. Phytochemistry, 2002, 61(5): 555

[87] Wen J, Zhao K, Gu T Y, et al. A green biocide enhancer for the treatment of sulfate-reducing bacteria (Srb) biofilms on carbon steel surfaces using glutaraldehyde [J]. Int. Biodeterior. Biodegrad., 2009, 63(8): 1102

[88] Xu D K, Wen J, Fu W, et al. D-amino acids for the enhancement of a binary biocide cocktail consisting of Thps and Edds against an Srb biofilm [J]. World J. Microbiol. Biotechnol., 2012, 28(4): 1641

[89] Xu H J, Liu Y. D-amino acid mitigated membrane biofouling and promoted biofilm detachment [J]. J. Membrane. Sci., 2011, 376(1/2): 266

[90] Xu D K, Li Y, Gu T Y. D-methionine as a biofilm dispersal signaling molecule enhanced tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulfate mitigation of desulfovibrio vulgaris biofilm and biocorrosion pitting [J]. Mater. Corros., 2014, 65: 837

[91] Xu D K, Li Y, Gu T Y. A synergistic D-tyrosine and tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulfate biocide combination for the mitigation of an Srb biofilm [J]. World J. Microbiol. Biotechnol., 2012, 28(10): 3067

[92] Blenkinsopp S A, Costerton J W. Electrical enhancement of biocide efficacy against pseudomonas aeruginosa biofilms [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1992, 58(11): 3770

[93] 刘靖, 郑家燊. 电场和杀菌剂对杀灭生物膜下硫酸盐还原菌的协同作用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(1): 23

[94] Wen J, Zhao K, Gu T Y, et al. A green triple biocide cocktail consisting of a biocide, Edds and methanol for the mitigation of planktonic and sessile Srb [J]. World J. Microbiol. Biotechnol., 2012, 28: 431

[95] Ashraf M A, Ullah S, Ahmad I, et al. A promising technology: Current and future applications to industry and industrial processes [J]. J. Sci. Food. Agric., 2014, 94(3): 388

[96] Bhola S M, Alabbas F M, Bhola R, et al. Neem extract as an inhibitor for biocorrosion influenced by sulfate reducing bacteria: A preliminary investigation [J]. Eng. Fail. Anal., 2014, 46: 3692

[97] 刘宏芳, 汪梅芳, 许立铭. 脱氮硫杆菌生长特性及其对SRB生长的影响 [J]. 微生物学通报, 2003, 30(3): 46

[98] Jayaraman A, Hallock P J, Carson R M, et al. Inhibiting sulfate-reducing bacteria in biofilms on steel with antimicrobial peptides generated *in-situ* [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1999, 52(2): 267

[99] Fojt L, Vetterl V. Electrochemical evaluation of extremely-low frequency magnetic field effects on sulphate-reducing bacteria [J]. Folia. Biol-Prague., 2012, 58(1): 44

[100] Fojt L, Strasak L, Vetterl V. Extremely-low frequency magnetic field effects on sulfate reducing bacteria viability [J]. Electromagn. Biol. Med., 2010, 29(4): 177

[101] 李克娟, 郑碧娟, 陈碧等. 磁场对Q235钢微生物腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(6): 463

[102] Zheng B J, Li K J, Liu H F, et al. Effects of magnetic fields on microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53(1): 48

[103] Costa I, Oliveira M, de Melo H, et al. The effect of the magnetic field on the corrosion behavior of Nd-Fe-B permanent magnets [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 278(3): 348

[104] Alabbas F M, Kakpovbia, Anthony E, et al. Magnetic fields effects on microbiologically influenced corrosion [A]. NACE corrosion 2014 [C]. USA: 3817

[105] Suflita J M, Aktas D F, Oldham A L, et al. Molecular tools to track bacteria responsible for fuel deterioration and microbiologically influenced corrosion [J]. Biofouling, 2012, 28(9): 1003

[106] Sooknah R P S, Revie R W. A sulfide oxidase biosensor for monitoring sulfide [A]. NACE Corrosion 2008 [C]. Houston, 2014: 08656

[107] Lefevre C T, Menguy N, Abreu F, et al. A cultured greigite-producing magnetotactic bacterium in a movel group of sulfate-reducing bacteria [J]. Science, 2011, 334: 1720

